



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>C09C 1/00, 1/64</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38505</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 5. December 1996 (05.12.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE96/00890 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 17. Mai 1996 (17.05.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 20 312.7      2. Juni 1995 (02.06.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ECKART-WERKE STANDARD BRONZEPULVER-WERKE CARL ECKART GMBH & CO. [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, D-90763 Fürth (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> REISSER, Wolfgang [DE/DE]; Hahnenweg 10, D-91220 Schnaitach (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 30 55, D-90014 Nürnberg (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> OXIDIZED COLOURED ALUMINIUM PIGMENTS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE <b>(54) Bezeichnung:</b> OXIDIERTE FARBIGE ALUMINIUMPIGMENTE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns oxidized aluminium or aluminium alloy pigments containing not more than 90 wt.% metallic aluminium relative to the total weight. The pigments are coloured, flaked, shiny and not agglomerated. The invention also concerns a process for their production, and their use as effect-imparting pigments and as base pigments for subsequent colouring using organic or inorganic colour pigments.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft oxidierte Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente mit einem Gehalt an metallischem Aluminium von nicht mehr als 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, wobei die Pigmente farbig, plättchenförmig, glänzend und nicht agglomeriert sind, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Effektpigmente und als Basispigmente für die weitere Einfärbung mit organischen oder anorganischen Farbpigmenten.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

10

Oxidierte farbige Aluminiumpigmente, Verfahren zu deren  
Herstellung sowie deren Verwendung

---

15

Die Erfindung betrifft farbige oxidierte Aluminiumpigmente,  
ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

20

Aluminiumpigmente werden in großem Umfang in Beschichtungen  
als Effektpigmente eingesetzt. Unter Effektpigmenten  
versteht man Pigmente, die eine gerichtete Reflexion an  
überwiegend flächig ausgebildeten, orientierten  
metallischen oder stark lichtbrechenden Partikeln aufweisen  
(DIN 5594). Sie sind stets plättchenförmig und haben  
verglichen mit Farbpigmenten sehr große  
Partikeldurchmesser. Ihre optischen Eigenschaften werden  
durch Reflexion und Interferenz bestimmt. Je nach  
Transparenz, Absorption, Dicke, Ein- oder  
Mehrschichtenaufbau zeigen die Effektpigmente metallischen  
Glanz, Perlglanz, Interferenz oder Interferenzreflexion.  
Hauptanwendungsbereich sind Kosmetik und Automobilsektor,

25

30

daneben Kunststoffeinfärbung, Anstrichmittel,  
Lederbeschichtungen, Druckindustrie und Keramikindustrie.  
(Für eine umfassende Darstellung des technischen  
Hintergrunds vgl. W.Ostertag, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1994,  
5 9, 849.)

Die am häufigsten verwendeten Aluminiumpigmente sind  
Aluminiumflakes oder Pigmente auf der Basis  
plättchenförmiger Cu/Zn-Legierungen und beschichtete  
10 Glimmerplättchen, wobei Aluminiumpigmente typischen  
Metallglanz, beschichtete Glimmerplättchen dagegen  
typischen Perlglanz zeigen.

In den vergangenen Jahren hat der Bedarf an farbigen  
15 Effektpigmenten stark zugenommen. Daher wurden z.B.  
oxidbelegte Kupfer- und Messingplättchen, mit  
Übergangsmetalloxiden beschichtete Substrate wie Moskovit,  
Phlogopit oder Glas, Guanin-Einkristalle (Fischsilber),  
BiOCl-Einkristalle, plättchenförmige Hämatit-Einkristalle,  
20 plättchenförmige Phthalocyanine, mikronisiertes  
Titandioxid, polierter Aluminiumgrieß, Eisenoxid oder  
zerkleinerte dünne Mehrschichtenfilme mit Fabry-Perot-  
Struktur als Effektpigmente eingesetzt.

25 Durch Einfärben von Aluminiumpigmenten können demgegenüber  
farbige Pigmente mit verbesserter Deckfähigkeit verglichen  
mit Perlglanzpigmenten sowie guten koloristischen  
Möglichkeiten hergestellt werden. Die Einfärbung erfolgt  
dabei entweder durch Fixieren von Farbpigmenten mittels  
30 Polymeren, durch Belegen mit Oxiden unterschiedlicher  
Metalle nach verschiedensten Verfahren, durch Belegen mit  
einer farbpigmenthaltigen Oxidschicht oder durch Oxidation.

Gemäß US-4,328,042 und EP-A-0 33 457 werden Aluminiumplättchen durch Abscheiden von Eisenoxid aus Eisenpentacarbonyl im technisch sehr aufwendigen Wirbelschichtverfahren eingefärbt. Hierbei entstehen goldfarbene Aluminiumpigmente.

Gemäß US-5,037,475 werden Farbpigmente auf der Metalloberfläche durch carboxylgruppenhaltige Polymere fixiert. Die erhaltenen Pigmente zeigen jedoch nur eine geringe Farbintensität.

Durch Fixierung von polymerbeschichteten Farbpigmenten auf der Metalloberfläche mittels elektrostatischer Kräfte werden Aluminiumpigmente gemäß WO 91/04293 (PCT/US90/05236) eingefärbt.

Entsprechend EP-A-0 328 906 werden Metallpigmente durch kontrollierte Hydrolyse einer organischen Titanat-ester-Verbindung mit einer Titandioxidschicht belegt. Verschiedene Farbtöne lassen sich durch Variation der Dicke der Oxidschicht erzielen. Hierfür müssen genau kontrollierte Reaktionsbedingungen eingehalten werden, wie pH und Zutropfgeschwindigkeit. Zur Erzielung von Farbeffekten ist zudem Kalzinierung erforderlich, die jedoch wegen des niedrigen Schmelzpunkts von Aluminium für Aluminiumpigmente nur schlecht durchführbar ist.

US-4,978,394 beschreibt die Herstellung Titandioxid-beschichteter Aluminiumpigmente durch technisch sehr aufwendige chemische Gasphasenbeschichtung (chemical vapor deposition, CVD).

In US-4,158,074 wird die Herstellung farbiger Aluminiumpigmente durch Beschichten mit einem Film aus

hydratisiertem Metalloxid offenbart. Der Film wird durch Behandeln feiner Aluminiumplättchen in alkalischer Lösung eines Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Kupfersalzes bei erhöhter Temperatur durch elektrochemische Reaktion der Metallsalze erzeugt.

US-5,261,955 offenbart einen Sol-Gel-Prozess zur Herstellung farbiger Metallpigmente, wobei die Metallplättchen in einem Sol eines anorganischen Salzes dispergiert werden, nach Filtration in einer Lösung einer anorganischen Verbindung, z.B. Kobaltnitrat, in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden und schließlich durch Erhitzen eine Sol-Gel-Schicht auf den Plättchen gebildet wird.

Entsprechend DE 1 95 01 307.7 (Eckart-Werke) können Aluminiumpigmente in verschiedensten Farbtönen wie z.B. Blau, Rot, Violett und Gold nach einem apparativ einfachen Verfahren durch kontrollierte Hydrolyse von Metallsäureestern in Gegenwart von Farbpigmenten in einem organischen Lösungsmittel eingefärbt werden.

JP-A-61-130375 offenbart eine goldfarbenes Aluminiumpigment, hergestellt durch Behandeln von Aluminiumpulver mit Dichromat, Natriumfluorid und oberflächenaktiven Mitteln in saurer Lösung, Trocknen und Behandeln mit einem Fettsäurederivat. Andere Farbtöne als Gold lassen sich mit diesem Verfahren nicht erzielen. Zudem stellen die Toxizität der verwendeten Chemikalien und ihr hoher Preis einen gravierenden Nachteil des Verfahrens dar.

US-3,067,052 beschreibt farbige Aluminiumpigmente, die durch Oxidation von Aluminiumpulver mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels

herg stellt werden. Der Farbton dieser Pigmente ist golden, gegebenenfalls je nach Reduktionsmittel auch mit grünlichem oder rötlichem Ton. Auch hier wirkt sich die Toxizität des Oxidationsmittels nachteilig aus.

5

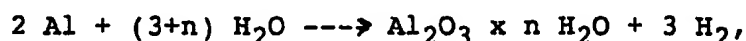
- Die bekannten Verfahren zur Einfärbung von Aluminiumpigmenten sind alle aufwendig, teuer oder wegen der Toxizität der Reagenzien nachteilig. Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, farbige Aluminiumpigmente verschiedener Farbtöne mit gutem Glanz und hoher Farbtintensität zur Verfügung zu stellen, die auf sehr einfache, technisch unaufwendige Weise durch Einsatz harmloser Reagenzien hergestellt werden können.
- 10 Diese Aufgabe wird gelöst durch oxidierte Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente mit einem Gehalt an metallischem Aluminium von nicht mehr als 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, die sich dadurch auszeichnen, daß die Pigmente farbig, plättchenförmig, glänzend und nicht
- 15 agglomeriert sind.
- 20

- Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung der farbigen oxidierten Metallpigmente durch Oxidation plättchenförmiger Metallpigmente bei pH 7 bis 12 in einem Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren Lösungsmitteln, wobei der Wasseranteil des Gemisches von 3 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gemisch beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassermenge bezogen auf das Metall 10 bis 120 Gew.-% beträgt, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% beträgt.
- 25
- 30

Darüberhinaus betrifft die Erfindung die Verwendung der oxidierten farbigen Pigmente als Effektpigmente sowie ihre

Verwendung als Basispigmente für die Beschichtung mit farbpigmenthaltigen Oxidschichten nach dem Verfahren gemäß DE 1 95 01 307.7.

- 5 Die Oxidation von Aluminiumpigmenten in wäßrigen Medien verläuft üblicherweise wegen der großen Oberfläche der Pigmente sehr stark exotherm nach der Gleichung



10

wobei die Pigmente unter Verlust der Pigmenteigenschaften vollständig oxidiert werden.

- 15 Erste Untersuchungen zur Einfärbung von Aluminiumpigmenten durch kontrollierte Oxidation in kochenden alkoholischen Dispersionen und über den Reaktionsmechanismus der Oxidation sind bereits in L.J.Virin, Zurnal prikladnoj chimii 32, Nr.5, 1050 beschrieben. Die Oxidation wird nach Virin in Lösungsmittelgemischen mit 20 bis 35 Gew.-%
- 20 Wasseranteil bezogen auf das Gemisch durchgeführt. Die Wassermenge bezogen auf Aluminium beträgt bei diesem Verfahren 400 bis 700 Gew.-%. Als Ausgangsmaterial wird ein sehr grobes ( $12\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), stearinsäurebelegtes leafing-Aluminiumpigment verwendet, das vor der Oxidation mit
- 25 Aceton in einem aufwendigen Verfahren weitgehend entfettet werden muß. Praktisch ist das Verfahren jedoch nicht verwendbar, da unter den beschriebenen Bedingungen lediglich Aluminiumpigmente mit einer matten grauen bis graubraunen Farbe erhalten werden, die zudem so stark
- 30 agglomeriert sind, daß sie als Effektpigmente nicht einsetzbar sind.

Es wurde nun festgestellt, daß unter speziellen Bedingungen überraschenderweise dennoch eine Einfärbung von

Aluminiumpigmenten durch kontrollierte Oxidation in wässrigen alkoholischen Lösungen möglich ist, ohne daß die Pigmentpartikel unter Verlust der Pigmenteigenschaften agglomerieren. Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen daher attraktive Farbtöne mit hohem Metallglanz auf, der vergleichbar oder sogar besser ist als der der Ausgangspigmente. Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen Farbtöne im Bereich von hellgold, nickel, gold, dunkelgold bis bronze und einen hervorragenden Glanz.

10

Mit zunehmendem Oxidgehalt wird üblicherweise die Oberfläche der Pigmentplättchen rauher, parallel dazu verlieren die Pigmente ihren Metallglanz und die Farbe tendiert zu matten, grauen bis grauschwarzen Tönen. Konventionelle Aluminiumpigmente für dekorative Zwecke weisen daher in der Regel einen Metallgehalt von ca. 95 bis 98 Gew.-% auf. Aluminiumpigmente für technische Einsatzgebiete, beispielsweise für Porenbetonherstellung, Feuerwerkskörper oder Sprengstoffe liegen im Metallgehalt typischerweise zwischen 95 und 85 Gew.-%. Lediglich qualitativ minderwertige Pigmente haben in Ausnahmefällen einen noch niedrigeren Metallgehalt. Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente bei einem Metallgehalt von etwa 20 bis nicht mehr als 90 Gew.-% jedoch einen hervorragenden Metallglanz. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren in einem oxidativen Glänzprozeß gegebenenfalls aus dem Mahlprozeß stammende, im Ausgangsmaterial vorhandene graue Feinstanteile aufgelöst und die Plättchenkanten gerundet werden. Zudem scheiden sich bei dem beanspruchten Verfahren äußerst homogene, gleichmäßig dicke Oxidschichten ab, so daß der Metallglanz erhalten bleibt.

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente bestehen daher aus einem Aluminiumkern bzw. einem Kern aus einer Aluminiumlegierung und einer Beschichtung aus hydratisiertem Aluminiumoxid, das sich entsprechend der vorstehend genannten  
5 Reaktionsgleichung bildet. Im Fall von Aluminiumlegierungen enthält die hydratisierte Oxidschicht entsprechende Anteile an hydratisierten Oxiden der Legierungsbestandteile.

Die Farbe der erfindungsgemäßen Pigmente wird mit  
10 zunehmendem Oxidationsgrad intensiver und dunkler. Sie läßt sich durch Variation der Verfahrensparameter, insbesondere von Temperatur, Wasser- und Basenmengen, einstellen. Die jeweils zur Erzielung eines bestimmten Farbtons geeigneten Bedingungen lassen sich leicht mittels orientierender  
15 Routineversuche ermitteln.

Im Vergleich mit ihren Ausgangspigmenten weisen die oxidierten Produkte bei der Grenzkornsiebung nach DIN 53196 bzw. ASTM 11 bei Verwendung der gleichen Siebmaschenweiten  
20 gleiche oder bis maximal 2 % höhere Rückstandswerte auf als die entsprechenden Ausgangsmaterialien. Demgegenüber zeigen die nach der Methode von Virin mit größerem Wasserüberschuß hergestellten agglomerierten oxidierten Produkte Siebrückstände in der Größenordnung von ein bis zwei  
25 Zehnerprozenten mehr auf (vgl. Tabellen 1 und 3).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden plättchenförmige Aluminiumpigmente ohne vorherige Entfettung in einem Gemisch aus einem oder mehreren  
30 wassermischbaren Lösungsmitteln, Wasser und gegebenenfalls einer geeigneten Base bei einem pH-Wert von 7 bis 12 oxidiert, wobei der Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch bezogen auf das Gemisch 3 bis 60 Gew.-% beträgt, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%. Die Wassermenge bezogen auf Aluminium

beträgt jedoch nur 10 bis 120 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-%. Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist letzterer Wert. Liegt nämlich die Wassermenge bezogen auf Aluminium unterhalb 10 Gew.-%, so findet keine oder nur  
5 sehr schwache Oxidation statt. Liegt er über 120 Gew.-%, so erhält man agglomerierte Produkte.

Als Ausgangspigmente können alle für den Bereich dekorativer Beschichtungen und Zubereitungen geeigneten  
10 Aluminiumpigmente eingesetzt werden. Bevorzugt werden non-leafing-Pigmente eingesetzt, da sie verglichen mit leafing-Pigmenten gleicher Partikelgrößenverteilung glänzendere, intensiver gefärbte Produkte ergeben. Die Ausgangspigmente sind bevorzugt aus Aluminium einer Mindesteinheit von 99,5  
15 Gew.-% hergestellt. Die Ausgangspigmente können sowohl als Paste als auch als Metallpulver eingesetzt werden, wobei die handelsüblichen Pasten meist 65 Gew.-% Pigmentanteil und 35 Gew.-% Lösungsmittelanteil, meist Kohlenwasserstoffe, enthalten.

20 Der Farbton des erfindungsgemäßen oxidierten Aluminiumpigments hängt praktisch nicht von den Legierungsbestandteilen im Ausgangspigment ab, wenn deren Anteil weniger als 5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspigment beträgt. Im wesentlichen erhält man immer die erwähnte  
25 Farbskala von hellgold bis bronze.

Aluminiumlegierungspigmente mit Fremdmetallanteilen von mehr als 5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspigment liefern jedoch andere Farbtöne wie z.B. gelb-, grün-, rot- und  
30 rotbraunstichige Goldtöne bis hin zu dunkelbraun und schwarz. Als Fremdmetalle geeignet sind z.B. Eisen, Mangan, Kupfer, Vanadium, Chrom, Nickel, Cobalt, Silizium, Magnesium, Zink oder Titan.

Als wassermischbare Lösungsmittel sind besonders Alkohole, Glykole und bei Raumtemperatur flüssige Alkohole wie bevorzugt Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, Methoxypropanol, Aceton oder Butylglykol geeignet.

5 Es kann ein Lösungsmittel allein oder ein Gemisch verwendet werden. Verwendet man technische Lösungsmittel die merkliche Wassermengen enthalten, so sind diese gegebenenfalls bei der Rezepturberechnung für die Oxidation zu berücksichtigen.

10

Die Ausgangspigmente werden in dem oben definierten Lösungsmittel-Wasser-Gemisch dispergiert. Gegebenenfalls wird der pH mit geeigneten Basen wie aliphatischen oder aromatischen Aminen, Ethanolaminen oder anorganischen

15 Basen, z.B. Triethylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, Dimethanolamin, Diethylamin, Ethanol, Pyridin oder Natriumacetat auf pH 7 bis 12 eingestellt, und die Mischung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches, bevorzugt bei 50 bis

20 100 °C gerührt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich anhand der Wasserstoffentwicklung verfolgen und nimmt folgenden Verlauf: an eine Induktionsphase ohne oder mit sehr

25 geringer Wasserstoffentwicklung schließt sich eine Phase mit rasch zunehmender, mehr oder weniger stürmischer Wasserstoffentwicklung an. Schließlich folgt mit zunehmender Oxidschichtdicke auf den Pigmenten eine Phase, in der die Wasserstoffentwicklung abnimmt und schließlich

30 zum Stillstand kommt. Die Reaktion wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung durchgeführt.

Die erreichbare Farbskala lässt sich anhand von Farbmessungen mit der unten definierten Prüfmethode 1 an deckend gespritzten Metallic-Zweischicht-Lackapplikationen im genormten CIE-Lab Farbraum (DIN 5033) definieren. Die Messung erfolgt mit einem Goniospektralphotometer, bei einem Meßwinkel von 25°. Die koloristisch interessanten Farbtöne weisen bei C\*-Werten zwischen etwa 2 und 20 L\*- und H\*-Farbkoordinaten auf, die in diesem Bereich mit C\* annähernd entsprechend den Formeln  $L^* = 116 - (1,7 C^*)$  und  $H^* = 113 - (1,9 C^*)$  zusammenhängen. (Vgl. Fig.1). Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen L\*-Werte im Bereich von etwa 90 bis etwa 115, C\*-Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 15 und H\*-Werte von etwa 85 bis etwa 108 auf, während die nicht oxidierten Ausgangspigmente weit höhere H\*-Werte von über 180 zeigen. (Vgl. Tabelle 3).

In manchen Anwendungsgebieten, beispielsweise Metalliclacken für die Automobilindustrie, werden die Aluminumpigmente bei der Verarbeitung hohen Scherkräften ausgesetzt. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der optischen Pigmenteigenschaften durch Nachdispergierung von agglomerierten Feinanteilen bis hin zu mechanischen Beschädigungen der Pigmentteilchen. Für besondere mechanische Belastungen wurden daher mechanisch stabilere Spezialpigmente entwickelt. Dabei handelt es sich um sehr dicke Aluminiumpigmente ohne Feinanteile. Diese Pigmente sind zwar relativ stabil gegen mechanische Belastungen, weisen aber erhebliche Nachteile wie verstärkte Absetzneigung in flüssigen Medien, geringe Deckfähigkeit und schlechte Pigmentorientierung bei der Applikation auf.

Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen demgegenüber eine hervorragende mechanische Beständigkeit ohne die genannten Nachteile. Diese ist auf den fehlenden agglomerierten

- F inanteil und insbesondere darauf zurückzuführen, daß die erfindungsgemäßen Pigmentplättchen aus einem Metallkern bestehen, der beidseitig mit homogenen, gleichmäßig dicken Oxidschichten versteift ist. Voraussetzung für den
- 5 Versteifungseffekt ist eine gewisse Dicke der Oxidschichten, ausgedrückt durch den Metallgehalt der Pigmente von nicht mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 85 Gew.-%.
- 10 Eine geeignete Prüfmethode für die mechanische Beständigkeit von Pigmenten in einer Beschichtungszusammensetzung ist der "Waring-Blender-Test" mit einem Mischgerät der Fa. Waring (New Hartford, USA). Dabei wird die pigmentierte Zusammensetzung im Waring-
- 15 Blender mechanisch sehr hoch belastet und anschließend anhand einer Applikation visuell oder farbmetrisch mit unbelastetem Material verglichen (s. u. Prüfmethode 2). Bei der farbmetrischen Beurteilung wird die maximale Abweichung DE mit einem Goniospektralphotometer bestimmt. Während
- 20 konventionelle Aluminiumpigmente im Meßwinkelbereich von 20 bis 110° DE-Werte von über  $\pm 10$  aufweisen, liegen die DE-Werte für handelsübliche ringleitungsstabile Spezialpigmente bei  $\pm 2$  bis  $\pm 5$ . Die erfindungsgemäßen Pigmente liegen im Fall mäßig oxidierter Produkte
- 25 entsprechend Metallgehalten von etwa 65 bis 85 Gew.-% im Bereich von  $\pm 5$  DE-Einheiten. Stärker oxidierte erfindungsgemäße Pigmente entsprechend Metallgehalten von unter 65 Gew.-% erreichen DE-Werte von unter  $\pm 0,5$ .
- 30 Trotz ihrer relativ dicken Oxidschichten ist die chemische Stabilität der erfindungsgemäßen Pigmente, insbesondere gegenüber Wasser in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen, oft nicht ausreichend. Die üblichen bekannten Verfahren für die chemische

Stabilisierung konventioneller Aluminiumpigmente (vgl. R. Besold, W. Reißer, E. Roth, Farbe + Lack 1991, 97, 311) sind jedoch ohne weiteres anwendbar, so z.B. Inhibierung mit anorganischen Korrosionsinhibitoren oder Einkapselung mit anorganischen oder organischen Schutzschichten, wobei Pigmente mit ausgezeichneter chemischer Stabilität erhalten werden.

Die Pigmente sind hervorragend als Effektpigmente in allen ihren Anwendungsbereichen einsetzbar.

Besonders vorteilhaft ist ihre Verwendung als Basismaterial für eine zusätzliche Einfärbung mit anorganischen oder organischen Farbpigmenten, beispielsweise gemäß PCT/US90/05236 oder US-5,037,475 und insbesondere gemäß DE 1 95 01 307.7. Durch Überlagerung der Farbe der oxidierten Aluminiumpigmente mit der Farbe der zusätzlich auf die Pigmentoberflächen aufgetragenen Pigmente erhält man Pigmente mit neuen Farbeffekten und einer Farbtintensität, die durch Einfärbung von konventionellen Aluminiumpigmenten mit Farbpigmenten nicht erhältlich ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht.

25

#### P R Ü F M E T H O D E N

##### Prüfmethode 1:

##### Farbmetrische Prüfung

30

Die farbmetrische Prüfung wurde bei einem Meßwinkel von 25° mit dem Goniospektralphotometer Multiflash M 45 der Fa. Optronik GmbH, Berlin an den folgenden jeweils deckend gespritzten Zweischicht-Metalliclackierungen durchgeführt.

a) Basislack

5	Hitzehärtbares, ölfreies Polyesterharz (Alftalat AN 950; 79 %-ig in Xylol, Hoechst)	70 g
	Celluloseacetobutyrat-Lösung 381-1-10; (18 %-ig in Butanol, Krahn)	251 g
10	Butylurethan-Formaldehydharz (Uresin B, Hoechst)	11,5 g
15	Nichtplastifiziertes hochreaktives Melamin- Formaldehyd-Harz (Maprenal MF 590/55 % Lff.; Hoechst)	21,5 g
	Hochdisperses, amorphes Siliciumdioxid (Aerosil 200, Degussa)	4,0 g
20	Butylglykol	23 g
	Butylacetat/Xylol 1:1	27 g

16,2 g der zu testenden Aluminiumpulver werden mit 54 g  
 25 Xylol angeteigt und mit dem Basislack dispergiert. Der so  
 erhaltene Prüflack wird mit Xylol/Butylacetat/Butylglykol  
 1:2:7 auf die Verarbeitungsviskosität von 15 s  
 (Auslaufbecher nach DIN 4 mm) eingestellt. Man läßt 15  
 Minuten bei Raumtemperatur ablüften und appliziert  
 30 anschließend den Klarlack.

b) Klarlack:

35	Standocryl 2K-Klarlack (Mischung synthetischer Kunsthharze, Herberts)	40 g
40	2K Härter kurz (Mischung synthetischer Kunst- harze, Herberts)	20 g
45	2K Verdünnung lang 11012 (Mischung von n-Butyl- acetat, 2-Methoxy-1-methylethylacetat, 2-Methoxypropylacetat, Herberts)	10 g

Die Viskosität wird auf 20 s/DIN 4mm bei 20 °C eingestellt. Man läßt 15 Minuten bei Raumtemperatur ablüften und brennt anschließend bei 130 °C ein. Trockenfilm-Schichtdicken: Basislack ca 18 µm, Klarlack ca. 40 µm.

5

Prüfmethode 2:Mechanische Stabilität

400 g des unter "Farbmetrische Prüfung" beschriebenen aluminiumpigmentierten Basislacks werden in den Waring-Blender (Fa. Waring, New Hartford, USA) eingefüllt und unter Wasserkühlung während 8 Minuten auf Stufe "high" belastet und anschließend farbmetrisch wie unter Prüfmethode 1 beschrieben anhand von deckend gespritzten Zweischicht-Metalliclackierungen mit entsprechendem unbelastetem Material verglichen.

10  
15Prüfmethode 3:Gehalt an metallischem Aluminium in Aluminiumpigmenten

20

Eine Probe des Aluminiumpigments wird in 15 %-iger wässriger Natronlauge gelöst. Der entstehende Wasserstoff wird in einer Gasbürette aufgefangen und dient zur gasvolumetrischen Berechnung des Metallgehalts.

25

Prüfmethode 4:Metalleffekt (ME) und Abbildeschärfe (DOI)

Diese Werte werden an den unter Prüfmethode 1 beschriebenen deckend gespritzten Zweischicht-Metalliclackierungen bestimmt. Der Metalleffekt ME wird mit dem Zeiss Goniophotometer GP 3 (Beleuchtungswinkel 45°, Meßwinkel 45° bzw. 7° Differenz zum Glanz) gemessen, wobei ME = Remission

30

bei 7°/Remission bei 45° ·100. Die Abbildeschärfe (DOI) wird mit dem Dorigon D 47 R 6 F der Fa. Hunter gemessen.

## 5 B E I S P I E L E

### Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 werden jeweils 5 g  
10 leafing Aluminiumpulver (Oberfläche 12 000 cm<sup>2</sup>/g, Siebrückstand > 71 µm 12 %, 3,2 % Stearinsäure) zunächst mit Aceton bis auf einen Restgehalt von 0,8 % entfettet und anschließend mit 100 g Wasser/Ethanol-Mischungen  
(Wassergehalte s. Tabelle 1) unter Rückfluß bis zur  
15 Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt. Die Produkte werden über einen Büchnertrichter abgesaugt und jeweils bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Bei den Vergleichsbeispielen 3 und 4 werden auf die gleiche  
20 Weise jeweils 20 g eines non-leafing Aluminiumpigments (Stapa Metallux 8154, Siebrückstand > 25 µm < 0,1 %, Eckart-Werke) ohne vorherige Entfettung in siedenden Ethanol-Wasser-Mischungen oxidiert (Wassergehalte s. Tabelle 1), abgesaugt und bei 90 °C im Vakuum getrocknet.

25 In allen Fällen werden matte, stark agglomerierte Produkte mit grauer Farbe erhalten.

Die weiteren Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 1  
30 zusammengestellt.

Beispiele 1 bis 3

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 8154 (Eckart-Werke) werden in einem Lösungsmittel (Art und Einwaage s. Tabelle 2) dispergiert. Anschließend wird Wasser und gegebenenfalls eine Base (Art und Einwaagen s. Tabelle 2) zugegeben und auf den Siedepunkt der Mischung erhitzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, rührt noch weitere 17 Stunden, trennt das Produkt durch Filtration ab und trocknet bei 90 °C im Vakuum. Die Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiele 4 bis 6

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 2154 (Siebrückstand > 25 µm < 0,5 %, Eckart-Werke) werden entsprechend dem Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiele 7 und 8

50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 212 (Siebrückstand > 63 µm < 0,2 %, Eckart-Werke) werden entsprechend dem Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 9

- 50 g Aluminiumpigment Stapa Metallux 2196 (Siebrückstand  
> 25  $\mu\text{m}$  < 0,05 %, Eckart-Werke) werden entsprechend dem  
5 Verfahren aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert. Die  
Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 10

- 10 50 g des in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschriebenen  
leafing-Aluminiumpigments werden entsprechend dem Verfahren  
aus den Beispielen 1 bis 3 oxidiert.  
Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

15 Beispiele 11 bis 13

- 10 g eines Aluminiumlegierungspigments (Art der Legierung  
s. Tabelle 4) werden in 30 ml Isopropanol dispergiert. Man  
gibt  
20 4 g Wasser und 0,12 g Ethylendiamin zu und rührt  
anschließend während 6 Stunden bei 80 °C. Nach weiteren 17  
Stunden Rühren bei Raumtemperatur trennt man das Produkt  
durch Filtration ab und trocknet bei 90 °C im Vakuum. Die  
Farben der oxidierten Produkte sind in Tabelle 4  
25 dargestellt.

**Tabelle 1:** Oxidation von Aluminiumpigmenten, Vergleichsbeispiele 1 - 4

Vergleichs- beispiele	Wasser (g)	Wasser (g)/ Aluminium (g) (%)	Siebrückstand >25µm (%)	Siebrückstand >71µm (%)	Metallgehalt (%)	Farbe visuell	Bemerkungen
1	35	700	---	70	51	grau	stark agglomeriert
2	20	400	---	45	64	grau Braun	stark agglomeriert
3	140	700	>99	---	17	grau	stark agglomeriert
4	100	400	>99	---	38	grau Braun	stark agglomeriert

**Tabelle 2:** Oxidation von Aluminiumpigmenten, Beispiele 1 - 10

Beispiele	Lösungsmittel	Wasser	Wasser [g]/ Aluminium [g]	Wasser [g]/ Lösung [g]	Base
	[g]	[g]	[%]	[%]	[g]
1	2-Propanol	23	46	18	Ethylendiamin 0,6
2	2-Propanol	11	22	9	Ethylendiamin 0,6
3	Ethanol	20	40	9	—
4	Methoxypropanol	26	52	18	Ethylendiamin 0,6
5	2-Propanol	23	46	16	Butylamin 1,4
6	Aceton	20	40	14	Ethylendiamin 0,6
7	2-Propanol	20	40	14	Ethylendiamin 1,2
8	2-Propanol	8	16	6	Ethylendiamin 1,2
9	2-Propanol	40	80	14	Ethylendiamin 0,6
10	2-Propanol	20	40	14	Ethylendiamin 0,6

**Tabelle 3:** Produkteigenschaften: Beispiele 1 - 10

Beispiele	metall.- Aluminium [%]	Siebrückstand			mechanische Stabilität Waring Blender Test [dE°]			Farbe visuell	Farbmessung 25° Lichtant D65/10				DOI- Wert	ME- Wert
		>25µm [%]	>63µm [%]	>71µm [%]	25°	45°	70°		L*	C*	H*			
Ausgangs- material	97	0,1	---	---	5,4	8,7	9,1	silber	106,6	1,3	225,0	71	280	
1	56	0,8	---	---	0,4	0,3	0,4	bronze	96,2	11,3	90,7	70	357	
2	74	0,6	---	---	1,1	0,7	1,1	nickel	105,2	4,7	104,0	56	278	
3	58	1,5	---	---	0,2	0,2	0,1	hellgold	106,3	6,7	103,8	60	289	
Ausgangs- material	98	0,5	---	---	9,6	7,0	10,3	silber	107,3	1,2	219,9	72	430	
4	55	1,1	---	---	0,3	0,3	0,2	bronze	98,9	8,8	95,8	75	587	
5	57	0,3	---	---	1,4	1,7	0,6	bronze	93,7	11,4	89,4	68	500	
6	62	1,0	---	---	0,4	0,8	0,4	dunkelgold	90,3	13,9	85,7	68	520	
Ausgangs- material	99	---	0,2	---	11,1	16,7	21,9	silber	110,2	0,8	185,4	44	810	
7	80	---	1,1	---	3,3	1,6	1,0	dunkelgold	91,6	14,6	86,7	40	930	
8	89	---	1,0	---	2,0	8,3	6,4	nickel	113,1	2,4	107,3	40	1320	
Ausgangs- material	96	0,5	---	---	2,3	1,0	2,2	silber	105,9	1,7	232,4	89	175	
9	27	0,5	---	---	0,1	0,1	0	nickel	106,1	4,9	104,0	66	100	
Ausgangs- material	96	---	---	12	15,2	9,0	15,8	silber	107,7	1,1	211,5	40	350	
10	70	---	---	12	1,6	2,7	3,2	bronze	98,9	8,8	95,8	40	557	

**Tabelle 4:**            **Oxidation von Aluminiumlegierungspigmenten**

Beispiel	Legierung	Farbe nach Oxidation
11	Al/5Y	gold
12	Al/20Ni/12,5Si/9,5Cu/ 0,6Fe/0,75Mn	schwarz
13	Al/2Si/2,2Fe/0,6Cu/ 1,2Mn/3Mg/0,5Cr/Zn/0,3Ti	braun-gold mit rosa Schimmer

P a t e n t a n s p r ü c h e :

5

1. Oxidierte Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-  
Pigmente mit einem Gehalt an metallischem Aluminium  
von nicht mehr als 90 Gew.-% bezogen auf das  
Gesamtgewicht,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Pigmente farbig, plättchenförmig, glänzend  
und nicht agglomeriert sind.
- 15 2. Pigmente nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Glanz ausgedrückt als ME-Wert einer deckend  
gespritzten Metallic-Zweischicht-Lackierung  
entsprechend Prüfmethode 1, gemessen mit einem  
20 Goniospektralphotometer nach Prüfmethode 4,  
mindestens 100 beträgt, bevorzugt mindestens 300.
3. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die Pigmente eine Farbe im Bereich von nickel,  
hellgold, gold, dunkelgold bis bronze aufweisen.
4. Pigmente nach einem oder mehreren der vorhergehenden  
Ansprüche,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
daß sie aus Ausgangspigmenten aus Aluminium einer  
Mindesteinheit von 99,5 Gew.% hergestellt sind.

5. Pigmente nach einem oder mehreren der der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß sie aus einer Aluminiumlegierung bestehen, die  
5 mehr als 5 Gew.-% - bezogen auf den Metallgehalt der Pigmente - eines oder mehrerer von Aluminium verschiedener Metalle, vorzugsweise Eisen, Mangan, Kupfer, Vanadium, Chrom, Nickel, Cobalt, Silizium, Magnesium, Zink oder Titan, enthält.
- 10 6. Pigmente nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß sie zusätzlich auf übliche Art chemisch  
15 stabilisiert sind, bevorzugt durch Einkapselung mit Schutzschichten oder durch Inhibierung mit Korrosionsinhibitoren.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung oxidierteter Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche durch Oxidation plättchenförmiger Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Pigmente bei pH 7 bis 12 in einem Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren Lösungsmitteln, wobei der  
25 Wasseranteil des Gemisches 3 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gemisch beträgt,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Wassermenge des Gemisches bezogen auf das Metall 10 bis 120 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-%  
30 beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

- daß das wassermischbare Lösungsmittel aus der Alkohole, Glykole und bei Raumtemperatur flüssige Ketone, bevorzugt aus der Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, Methoxypropanol, Aceton oder Butylglykol umfassenden Gruppe ausgewählt wird.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
- 10 daß die Reaktionstemperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Gemisches aus Wasser und Lösungsmittel liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
- 15 daß der pH mit einer Base, bevorzugt ausgewählt aus der Triethylamin, n-Butylamin, Dimethylethanolamin, Diethylamin, Pyridin und Natriumacetat umfassenden Gruppe eingestellt wird.
- 20
11. Verwendung der Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Effektpigmente.
12. Verwendung der Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Basispigmente für die Beschichtung mit farbpigmenthaltigen Metalloxidschichten.
- 25

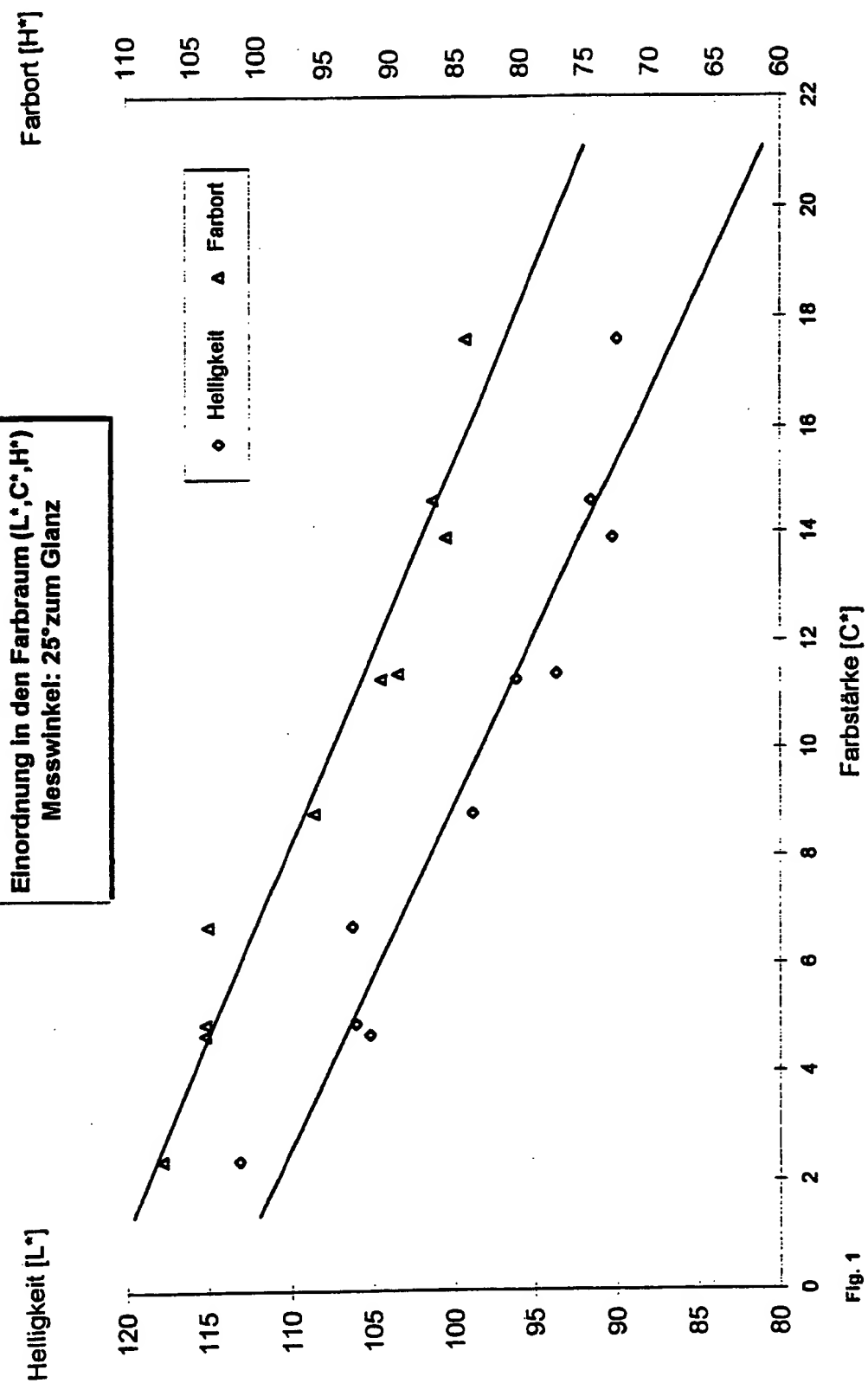


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/DE 96/00890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C09C1/00 C09C1/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-095044 XP002013294 & JP,A,60 032 853 (KA0) , 20 February 1985 see abstract	1
A	--- DE,A,43 19 669 (BASF) 13 January 1994  see page 2, last line - page 3, paragraph 1; claims 1,3	1,6,11, 12
A	--- DE,A,26 27 428 (SHOWA ALUMINIUM) 23 December 1976 see page 2, paragraph 3 see page 4, last paragraph - page 5, paragraph 1; claim 1 --- -/--	1,11,12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 1996

Date of mailing of the international search report

26. 09. 96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 96/00890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 417 (C-636), 14 September 1989 &amp; JP,A,01 153761 (MITSUBISHI MOTORS), 15 June 1989, see abstract -----</p>	1,11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/00890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4319669	13-01-94	NONE	
-----			
DE-A-2627428	23-12-76	JP-C- 926923	22-09-78
		JP-A- 51150532	24-12-76
		JP-B- 53004004	13-02-78
		AT-B- 346438	10-11-78
		CA-A- 1071510	12-02-80
		CH-A- 603816	31-08-78
		GB-A- 1546426	23-05-79
		US-A- 4158074	12-06-79
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09C1/00 C09C1/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 8516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-095044 XP002013294 & JP,A,60 032 853 (KA0) , 20.Februar 1985 siehe Zusammenfassung ---	1
A	DE,A,43 19 669 (BASF) 13.Januar 1994  siehe Seite 2, letzte Zeile - Seite 3, Absatz 1; Ansprüche 1,3 ---	1,6,11, 12
A	DE,A,26 27 428 (SHOWA ALUMINIUM) 23.Dezember 1976 siehe Seite 2, Absatz 3 siehe Seite 4, letzter Absatz - Seite 5, Absatz 1; Anspruch 1 ---	1,11,12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26.09.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellinghen, I

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 96/00890

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 417 (C-636), 14.September 1989 &amp; JP,A,01 153761 (MITSUBISHI MOTORS), 15.Juni 1989, siehe Zusammenfassung -----</p>	1,11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4319669	13-01-94	KEINE	
DE-A-2627428	23-12-76	JP-C- 926923	22-09-78
		JP-A- 51150532	24-12-76
		JP-B- 53004004	13-02-78
		AT-B- 346438	10-11-78
		CA-A- 1071510	12-02-80
		CH-A- 603816	31-08-78
		GB-A- 1546426	23-05-79
		US-A- 4158074	12-06-79

VERIFIED TRANSLATION OF PCT

~~58096/96~~

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, MICHAEL WALLACE RICHARD TURNER, Bachelor of Arts, Chartered Patent Attorney, European Patent Attorney, of 1 Horsefair Mews, Romsey, Hampshire SO51 8JG, England, do hereby declare that I am the translator of the attached documents in the German language of International Application PCT/DE96/00980 and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

*MWR Turner*  
.....

(M W R Turner)

Signed this 10th day of November 1997

*translation of W096/38505*

Oxidised coloured aluminium pigments, process for their production and their use

The invention concerns coloured oxidised aluminium pigments, a process for the production thereof and use thereof.

Aluminium pigments are used widely in coatings as special-effect pigments. The term special-effect pigments is used to denote pigments which have a directed reflection at oriented, metallic or highly light-refractive particles of a predominantly flat configuration (German Standard DIN 5594). They are always of a plate-like or flake-like configuration and have very large particle diameters compared with dye pigments. Their optical properties are determined by reflection and interference. Depending on transparency, absorption, thickness, single-layer or multi-layer structure, the special-effect pigments exhibit a metallic shine, a pearl shine, interference or interference reflection. The main area of use is in cosmetics and the automobile sector, and in addition in colouring plastic materials, paints, leather coatings, the printing industry and the ceramic industry. (For a comprehensive representation of the technical background, see W.Ostertag, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1994, 9, 849).

The aluminium pigments which are most frequently used are aluminium flakes or pigments based on flake-like Cu/Zn-alloys and coated mica flakes, wherein aluminium pigments exhibit a typical metal shine whereas coated mica flakes exhibit a typical pearl shine.

In recent years the need for coloured special-effect pigments has increased greatly. Therefore for example oxide-covered copper and brass flakes, substrates which are coated with transition metal oxides such as muscovite, phlogopite or glass, guanine single-crystals (fish silver), BiOCl-single crystals, flake-form haematite single-crystals, flake-form phthalocyanines, micronised titanium dioxide, polished aluminium shot, iron oxide or crushed thin multi-layer films with a Fabry-Perot-structure were used as special-effect pigments.

In comparison, by colouring aluminium pigments, it is possible to produce coloured pigments with improved covering capability, compared with pearl shine pigments, and good colouristic options. In that respect, the colouring action is produced either by fixing colour pigments by means of polymers, by coating with oxides of different metals using a very wide range of different processes, by coating with a colour pigment-bearing oxide layer or by oxidation.

In accordance with US-4 328 042 and EP-A-0 033 457 aluminium flakes are

coloured by the deposition of iron oxide from iron pentacarbonyl, using a technically very expensive fluidised bed process. That procedure gives rise to gold-coloured aluminium pigments.

5 In accordance with US-5 037 475 colour pigments are fixed on the metal surface by carboxyl group-bearing polymers. The pigments obtained however have only a low level of colour intensity.

Aluminium pigments are coloured in accordance with WO 91/04293 (PCT/US90/05236) by the fixing of polymer-coated colour pigments on the metal surface by means of electrostatic forces.

10 In accordance with EP-A-0 238 906 metal pigments are covered with a titanium dioxide layer by the controlled hydrolysis of an organic titanate ester compound. Various colour shades can be achieved by varying the thickness of the oxide layer. For that purpose it is necessary to observe accurately controlled reaction conditions such as pH-value and the rate of  
15 adding material by dropping. In order to achieve colour effects, it is also necessary to perform a calcination operation which however can only be carried out with difficulty, because of the low melting point of aluminium.

20 US-4 978 349 describes the production of titanium dioxide-coated aluminium pigments by chemical vapour deposition (CVD) which is technically highly expensive.

US-4 158 074 discloses the production of coloured aluminium pigments by coating with a film of hydrated metal oxide. The film is produced by the treatment of fine aluminium flakes or plate portions in an alkaline  
25 solution of an iron, nickel, cobalt, zinc or copper salt at elevated temperature by electrochemical reaction of the metal salts.

US-5 261 955 discloses a sol-gel process for the production of coloured metal pigments, wherein the metal flakes are dispersed in a sol of an inorganic salt, dispersed after filtration in a solution of an inorganic  
30 compound, for example cobalt nitrate, in an organic solvent and finally a sol-gel layer is formed on the flakes by heating.

In accordance with DE 1 95 01 307.7 (Eckart-Werke) aluminium pigments can be coloured in a very wide range of different colour shades such as for example blue, red, violet and gold, in accordance with a process which is  
35 simple from the point of view of the apparatus used, by the controlled hydrolysis of metal acid esters in the presence of colour pigments in an

organic solvent.

JP-A-61-130375 discloses a gold-coloured aluminium pigment, produced by the treatment of aluminium powder with dichromate, sodium fluoride and surface-active agents in acid solution, drying and treatment with a fatty acid derivative. Colour shades other than gold cannot be achieved with that process. In addition the toxicity of the chemicals used and their high price represent a major disadvantage of the process.

US-3 067 052 describes coloured aluminium pigments which are produced by the oxidation of aluminium powder with  $\text{KMnO}_4$ -solution, possibly with the addition of a reducing agent. The colour shade of these pigments is golden, possibly also with a greenish or reddish shade, depending on the respective reducing agent used. In this case also the toxicity of the oxidising agent has a detrimental effect.

The known processes for the colouring of aluminium pigments are all complicated, expensive or disadvantageous because of the toxicity of the reagents used.

Therefore the object of the present invention is to provide coloured aluminium pigments of different colour shades with a good shine and a high level of colour intensity, which can be produced in a very simple, technically inexpensive manner by the use of harmless reagents.

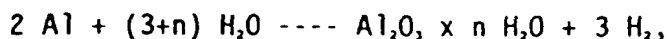
That object is attained by oxidised aluminium or aluminium alloy pigments with a content of metallic aluminium of not more than 90 % by weight with respect to the total weight, which are distinguished in that the pigments are coloured, flake-like, shiny and non-agglomerated.

A further aspect of the invention lies in a process for the production of the coloured oxidised metal pigments by the oxidation of flake-like metal pigments at a pH of from 7 to 12 in a mixture of water and one or more water-miscible solvents, wherein the proportion of water in the mixture is from 3 to 60 % by weight with respect to the mixture, characterised in that the amount of water with respect to the metal is from 10 to 120 % by weight, preferably from 15 to 55 % by weight.

The invention further concerns the use of the oxidised coloured pigments as special-effect pigments and the use thereof as base pigments for coating with colour pigment-bearing oxide layers in accordance with the process disclosed in DE 1 95 01 307.7.

The oxidation of aluminium pigments in aqueous media usually takes

place in a very highly exothermic fashion in accordance with the following equation, because of the large surface area of the pigments:



5

wherein the pigments are completely oxidised, with loss of the pigment properties.

Initial investigations in regard to colouring aluminium pigments by controlled oxidation in boiling alcohol dispersions and regarding the reaction mechanism involved in oxidation are already described in L.J.Virin, Zurnal prikladnoj chimii 32, No.5, 1050. In accordance with Virin, oxidation is effected in solvent mixtures with from 20 to 35 % by weight proportion of water relative to the mixture. In that process the amount of water with respect to aluminium is from 400 to 700 % by weight.

15 The starting material used is a very coarse (12000 cm<sup>2</sup>/g) stearic acid-coated leafing aluminium pigment which must be substantially degreased prior to the oxidation operation using acetone in an expensive procedure. This process cannot be used in a practical context however as, under the described conditions, only aluminium pigments with a matt grey to grey-brown colour are obtained, and those pigments are also so heavily agglomerated that they cannot be used as special-effect pigments.

It was now found that under specific conditions colouring of aluminium pigments is nonetheless surprisingly possible by virtue of controlled oxidation in aqueous alcohol solutions without the pigment particles agglomerating, with the loss of the pigment properties. The pigments according to the invention therefore have attractive colour shades with a high metal shine which is comparable to or even better than that of the initial pigments. The pigments according to the invention exhibit colour shades in the range from light-gold, nickel, gold, dark-gold to bronze and an excellent shine.

With increasing oxide content, the surface of the pigment flakes or plates usually becomes rougher, and in parallel therewith the pigments lose their metal shine and the colour tends towards matt, grey to grey-black shades. Conventional aluminium pigments for decorative purposes therefore generally have a metal content of about 95 to 98 % by weight. Aluminium pigments for technical areas of use, for example for the production of

porous concrete, fireworks or explosives typically lie between 95 and 85 % by weight, in regard to metal content. Only pigments of lower quality have an even lower metal content, in exceptional cases. Surprisingly, the pigments according to the invention however exhibit excellent metal shine, with a metal content of about 20 to not more than 90 % by weight. This is to be attributed to the fact that, in the production process according to the invention, in an oxidative shining procedure, grey very fine components which are present in the starting material and which possibly originate from the grinding process are dissolved up and the edges of the flakes or plates are rounded. In addition, the process claimed provides that extremely homogenous oxide layers of uniform thickness are deposited, so that the metal shine is retained.

The pigments according to the invention therefore comprise an aluminium core or a core of an aluminium alloy and a coating of hydrated aluminium oxide which is formed in accordance with the foregoing reaction equation. In the case of aluminium alloys the hydrated oxide layer contains corresponding proportions of hydrated oxides of the alloy constituents.

The colour of the pigments according to the invention becomes more intensive and darker, with an increasing degree of oxidation. It can be adjusted by varying the process parameters, in particular temperature and the amounts of water and base. The conditions which are respectively suitable for achieving a given colour shade can be easily ascertained by means of routine tests which afford information in that respect.

In comparison with their starting pigments, the oxidised products, in terms of limit grain sifting in accordance with German Standard DIN 53196 or ASTM 11, when using the same sifting mesh widths exhibit the same residue values, or up to a maximum of 2 % higher residue values, than the corresponding starting materials. In comparison, the agglomerated oxidised products produced in accordance with the method of Virin with a greater excess of water have sifting residues of the order of magnitude of one to two tens percent more (see Tables 1 and 3).

In accordance with the process according to the invention, flake-like aluminium pigments are oxidised without previous degreasing in a mixture comprising one or more water-miscible solvents, water and possibly a suitable base at a pH-value of from 7 to 12, wherein the proportion of water in the solvent mixture, relative to the mixture, is from 3 to 60% by

weight, preferably from 5 to 35% by weight. The amount of water relative to aluminium however is only from 10 to 120% by weight, preferably from 15 to 55 % by weight. The latter value is crucial for the process according to the invention. More specifically, if the amount of water relative to  
5 aluminium is below 10 % by weight, no or only very weak oxidation takes place. If it is above 120 % by weight, agglomerated products are obtained.

The starting pigments used can be all aluminium pigments which are suitable for the area of decorative coatings and preparations. Non-leafing-pigments are preferably used as, in comparison with leafing-  
10 pigments of the same particle size distribution, they give shinier, more intensively coloured products. The starting pigments are preferably produced from aluminium of a minimum unit of 99.5 % by weight. The starting pigments can be used both in the form of a paste and also in the form of metal powder, wherein the commercially available pastes mostly  
15 contain 65 % by weight pigment proportion and 35 % by weight solvent proportion, generally hydrocarbons.

The colour shade of the oxidised aluminium pigment according to the invention practically does not depend on the alloying constituents in the starting pigment, if the proportion thereof is less than 5 % by weight with  
20 respect to the starting pigment. The above-mentioned colour range of from light-gold to bronze is essentially always achieved. Aluminium alloy pigments with foreign metal proportions of more than 5 % by weight with respect to the starting pigment however give other colour shades such as for example yellowish, greenish, reddish and red-brownish gold shades to  
25 dark-brown and black. Suitable foreign metals are for example iron, manganese, copper, vanadium, chromium, nickel, cobalt, silicon, magnesium, zinc or titanium.

In particular alcohols, glycols and alcohols which are liquid at room temperature such as preferably ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol,  
30 i-butanol, methoxypropanol, acetone or butylglycol are suitable as water-miscible solvents. It is possible to use a solvent alone or a mixture. If technical solvents which contain noticeable amounts of water are used, they are possibly to be taken into consideration when calculating the composition for the oxidation step.

35 The starting pigments are dispersed in the above-defined solvent-water mixture. The pH-value is possibly adjusted with suitable bases such as

aliphatic or aromatic amines, ethanolamines or inorganic bases such as triethylamine, n-butylamine, i-butylamine, dimethanolamine, diethylamine, ethanol, pyridine or sodium acetate to a value of 7 to 12, and the mixture is agitated at a temperature between ambient temperature and the boiling point of the solvent mixture, preferably at 50 to 100°C.

The progress of the reaction can be followed by means of the production of hydrogen, and is as follows: an induction phase, with or without a very slight production of hydrogen, is followed by a phase with rapidly increasing, more or less stormy production of hydrogen. Finally, with increasing oxide layer thickness on the pigments, there follows a phase in which the generation of hydrogen decreases and finally comes to a halt. The reaction is carried out in accordance with the process of the invention until the production of hydrogen is concluded.

The colour scale which can be achieved can be defined by means of colour measurements using test method 1 defined below, on covering-sprayed metallic two-layer lacquer applications in the standardised CIE-Lab colour chamber (DIN 5033). Measurement is effected with a goniospectralphotometer, at a measurement angle of 25°. The colour shades which are of attraction from the colouristic point of view have at C\*-values between about 2 and 20 L\*- and H\*-colour co-ordinates which are related in this range with C\* approximately in accordance with the formulae  $L^* = 116 - (1.7 C^*)$  and  $H^* = 113 - (1.9 C^*)$  (See Figure 1). The pigments according to the invention have L\*-values in the range of from about 90 to about 115, C\*-values in the range of from about 1 to about 15 and H\*-values of from about 85 to about 108, while the non-oxidised starting pigments have much higher H\*-values of over 180 (See Table 3).

In many areas of use, for example metallic lacquers and paints for the automobile industry, the aluminium pigments are exposed to high shearing forces when being processed. That results in an impairment of the optical pigment properties by post-dispersion of agglomerated fine components, to the extent of mechanical damage to the pigment particles. For particular mechanical loadings therefore mechanically more stable special pigments have been developed. They involve very thick aluminium pigments without fine components. Admittedly, those pigments are relatively stable in relation to mechanical loadings, but they suffer from serious disadvantages such as an increased tendency to settlement in liquid media, low covering

capability and poor pigment orientation upon application.

In comparison, the pigments according to the invention have excellent mechanical resistance, without the above-mentioned disadvantages. This is to be attributed to the lack of agglomerated fine component, and in particular is to be attributed to the fact that the pigment flakes or plates according to the invention comprise a metal core which is stiffened on both sides with homogenous oxide layers of uniform thickness. A necessary condition for the stiffening effect is for the oxide layers to be of a certain thickness, expressed by the metal content of the pigments of not more than 90%, preferably not more than 85%.

A suitable test method for the mechanical strength of pigments in a coating composition is the "Waring-Blender-Test" using a mixing apparatus from the company Waring (New Hartford, USA). In that procedure, the pigmented composition is subjected to a very high mechanical loading in the Waring-Blender and then, by means of an application, compared visually or by a colorimetric procedure with unloaded material (see test method 2 hereinafter). Colorimetric assessment involves determining the maximum deviation DE with a goniospectralphotometer. While conventional aluminium pigments have DE-values of over  $\pm 10$  in the measurement angle range of 20 to 110°, the DE-values for commercially available ring conduit-stable special pigments are  $\pm 2$  to  $\pm 5$ . The pigments according to the invention lie, in the case of moderately oxidised products corresponding to metal contents of about 65 to 85 % by weight, in the range of  $\pm 5$  DE-units. More strongly oxidised pigments according to the invention, corresponding to metal contents of below 65% by weight, achieve DE-values of below  $\pm 0.5$ .

In spite of their relatively thick oxide layers, the chemical stability of the pigments according to the invention, in particular in relation to water in aqueous coating compositions, is often not sufficient. The usual known processes for the chemical stabilisation of conventional aluminium pigments (see R. Besold, W. Reisser, E. Roth, Farbe + Lack 1991, 97, 311) however can be readily applied, thus for example inhibition with inorganic corrosion inhibitors or encapsulation with inorganic or organic protective layers, in which case pigments with excellent chemical stability are obtained.

The pigments can be used outstandingly as special-effect pigments in all their areas of use.

Particularly advantageous is the use thereof as a base material for additional colouring with inorganic or organic colour pigments, for example in accordance with PCT/US90/05236 or US-5 037 475 and in particular in accordance with DE 1 95 01 307.7. By superimposing the colour of the oxidised aluminium pigments with the colour of the pigments additionally applied to the pigment surfaces, that gives pigments with new colour effects and a level of colour intensity which cannot be obtained by colouring conventional aluminium pigments with colour pigments.

The invention will be described in greater detail hereinafter by reference to Examples.

#### TEST METHODS

##### Test Method 1:

##### Colorimetric testing

Colorimetric testing is performed with a measurement angle of 25° with the goniospectralphotometer Multiflash M 45 of Optronik GmbH of Berlin, on the following covering-sprayed two-layer metallic lacquerings or paints.

##### a) Base lacquer

Heat-hardenable, oil-free polyester resin (Alftalat AN 950; 79% in xylyol, Hoechst)	70 g
Cellulose-acetobutyrate solution 381-1-10; (18% in butanol, Krahn)	251 g
Butylurethane-formaldehyde resin (Uresin B, Hoechst)	11.5 g
Non-plasticised highly reactive melamine formaldehyde resin (Maprenal MF 590/55% Lff.; Hoechst)	21.5 g
Highly dispersed, amorphous silicon dioxide (Aerosil 200, Degussa)	4.0 g
Butylglycol	23 g
Butylacetate/xylyol 1:1	27 g

16.2 g of the aluminium powders to be tested is made into a paste with 54 g of xylol and dispersed with the base lacquer. The test lacquer obtained in that way is adjusted with xylol/butylacetate/butylglycol 1:2:7 to the processing viscosity of 15 s (discharge beaker in accordance with DIN 4 mm). The lacquer is exposed to the air for 15 minutes at ambient temperature and then the clear lacquer is applied.

b) Clear lacquer:

10	Standocryl 2K-clear lacquer (Mixture of synthetic resins, Herberts)	40	g
	2K hardener short (mixture of synthetic resins, Herberts)	20	g
15	2K diluent long 11012 (mixture of n-butylacetate and 2-methoxy-1-methylethylacetate, 2-methoxypropylacetate, Herberts)	10	g

The viscosity is set to 20 s/DIN 4mm at 20° C. The lacquer is exposed to air for 15 minutes at ambient temperature and then stoved at 130° C. Dry film layer thicknesses: base lacquer about 18  $\mu$ m, clear lacquer about 40  $\mu$ m.

Test method 2:

Mechanical stability

400 g of the aluminium-pigmented base lacquer described under the heading "Colorimetric testing" is introduced into the Waring-Blender (from the company Waring, New Hartford, USA) and loaded with water cooling for a period of 8 minutes at the stage "high" and then subjected to colorimetric comparison with corresponding unloaded material, as described under Test method 1, by means of coveringly sprayed 2-layer metallic lacquers or paints.

Test method 3:

Content of metallic aluminium in aluminium pigments

A sample of the aluminium pigment is dissolved in 15 % aqueous caustic soda solution. The resulting hydrogen is caught in a gas burette and serves for gas-volumetric calculation of the metal content.

Test method 4:Metal effect (ME) and image sharpness (DOI)

These values are determined on the coveringly sprayed two-layer metallic paints described in Test method 1. The metal effect ME is measured with the Zeiss goniophotometer GP 3 (illumination angle 45°, measurement angle 45° or 7° difference in relation to shine), wherein  $ME = \text{reflectance at } 7^\circ / \text{reflectance at } 45^\circ \cdot 100$ . Image sharpness (DOI) is measured with the Dorigon D 47 R 6 F from the company Hunter.

EXAMPLES10 Comparative Examples 1 to 4

In Comparative Examples 1 and 2 in each case 5 g of leafing aluminium powder (surface area 12000 cm<sup>2</sup>/g, sieve residue > 71 µm 12 %, 3.2 % stearic acid) is firstly degreased with acetone to a residual content of 0.8 % and then heated with 100 g of water/ethanol mixtures (water contents, see Table 1), with reflux, until the conclusion of the production of hydrogen. The products are sucked away by way of a Büchner funnel and respectively dried at 100° C in a vacuum.

In Comparative Examples 3 and 4, in each case, using the same procedure, 20 g of a non-leafing aluminium pigment (Stapa Metallux 8154, sieve residue > 25 µm < 0.1 %, Eckart-Werke) is oxidised without previous degreasing in boiling ethanol-water mixtures (water contents, see Table 1), sucked away and dried at 90° C in a vacuum.

In all cases, matt, heavily agglomerated products of a grey colour are obtained.

25 The further properties of the products are summarised in Table 1.

Examples 1 to 3

50 g of aluminium pigment Stapa Metallux 8154 (Eckart-Werke) is dispersed in a solvent (nature and weighed-in portion, see Table 2). Then water and possibly a base (nature and weighed-in portions, see Table 2) are added and the mixture is heated to the boiling point thereof. After the production of hydrogen is concluded, the mixture is left to cool down to ambient temperature, it is stirred for a further 17 hours, the product is separated off by filtration and dried at 90° C in a vacuum. The properties of the products are set forth in Table 3.

35 Examples 4 to 6

50 g of aluminium pigment Stapa Metallux 2154 (sieve residue > 25 µm

< 0.5 %, Eckart-Werke) is oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are shown in Table 3.

Examples 7 and 8

5 50 g of aluminium pigment Stapa Metallux 212 (sieve residue > 63  $\mu\text{m}$  < 0.2 %, Eckart-Werke) is oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are shown in Table 3.

Example 9

10 50 g of aluminium pigment Stapa Metallux 2196 (sieve residue > 25  $\mu\text{m}$  < 0.05 %, Eckart-Werke) is oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are set out in Table 3.

Example 10

50 g of the leafing aluminium pigment described in comparative Examples 1 and 2 are oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are shown in Table 3.

15 Examples 11 to 13

10 g of an aluminium alloy pigment (nature of the alloy, see Table 4) is dispersed in 30 ml of isopropanol. 4 g of water and 0.12 g of ethylene diamine are added and the mixture is then stirred for a period of 6 hours at 80° C. After a further 17 hours of stirring at ambient temperature, the  
20 product is separated off by filtration and dried at 90° C in a vacuum. The colours of the oxidised products are shown in Table 4.

Table 1: Oxidation of aluminium pigments, Comparative Examples 1 - 4

Comparative Examples	Water [g]	Water [g]/aluminium [g]	Sieve residue >25 $\mu$ m [%]	Sieve residue >71 $\mu$ m [%]	Metal content [%]	Colour visual	Comments
1	35	700	---	70	51	grey	heavily agglomerated
2	20	400	---	45	64	grey-brown	heavily agglomerated
3	35	700	>99	---	17	grey	heavily agglomerated
4	20	400	>99	---	36	grey-brown	heavily agglomerated

< 0.5 %, Eckart-Werke) is oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are shown in Table 3.

Examples 7 and 8

5 50 g of aluminium pigment Stapa Metallux 212 (sieve residue > 63  $\mu\text{m}$  < 0.2 %, Eckart-Werke) is oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are shown in Table 3.

Example 9

10 50 g of aluminium pigment Stapa Metallux 2196 (sieve residue > 25  $\mu\text{m}$  < 0.05 %, Eckart-Werke) is oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are set out in Table 3.

Example 10

50 g of the leafing aluminium pigment described in comparative Examples 1 and 2 are oxidised in accordance with the process from Examples 1 to 3. The results are shown in Table 3.

15 Examples 11 to 13

20 10 g of an aluminium alloy pigment (nature of the alloy, see Table 4) is dispersed in 30 ml of isopropanol. 4 g of water and 0.12 g of ethylene diamine are added and the mixture is then stirred for a period of 6 hours at 80° C. After a further 17 hours of stirring at ambient temperature, the product is separated off by filtration and dried at 90° C in a vacuum. The colours of the oxidised products are shown in Table 4.

Table 1: Oxidation of aluminium pigments, Comparative Examples 1 - 4

Comparative Examples	Water [g]	Water [g]/aluminium [g]	Sieve residue		Metal content	Colour visual	Comments
	[g]	[g]	>25 $\mu$ m	>71 $\mu$ m	[%]		
1	35	700	---	70	51	grey	heavily agglomerated
2	20	400	---	45	64	grey-brown	heavily agglomerated
3	35	700	>99	---	17	grey	heavily agglomerated
4	20	400	>99	---	36	grey-brown	heavily agglomerated

Table 2: Oxidation of aluminium pigments, Examples 1 - 10

Examples	Solvent	Water [g]	Water [g]/aluminium [g]	Water [g]/solution [g]	Base	[g]
1	2-propanol	118	46	16	ethylenediamine	0.6
2	2-propanol	118	22	9	ethylenediamine	0.6
3	ethanol	196	40	9	---	---
4	methoxypropanol	121	52	18	ethylenediamine	0.6
5	2-propanol	118	46	16	butylamine	1.4
6	acetone	119	40	14	ethylenediamine	0.6
7	2-propanol	118	40	14	ethylenediamine	1.2
8	2-propanol	118	16	13	ethylenediamine	1.2
9	2-propanol	236	80	14	ethylenediamine	0.6
10	2-propanol	118	40	14	ethylenediamine	0.6

Table 3: Product properties: Examples 1 - 10

Examples	Metallic aluminium [%]	Sieve residue			Mechanical stability			Colour visual	Colorimetry 25°			DOI- value	ME- value
		>25µm [%]	>63µm [%]	>71µm [%]	Waring blender test 25°	45°	70°		Kind of light L*	C*	H*		
Starting material													
1	97	0.1	---	---	5.4	8.7	9.1	silver	106.6	1.3	225.0	71	290
2	56	0.8	---	---	0.4	0.3	0.4	bronze	96.2	11.3	90.7	70	357
3	74	0.6	---	---	1.1	0.7	1.1	nickel	105.2	4.7	104.0	56	278
4	58	1.5	---	---	0.2	0.2	0.1	light gold	106.3	6.7	103.8	60	289
Starting material													
5	98	0.5	---	---	9.6	7.0	10.3	silver	107.3	1.2	219.9	72	430
6	55	1.1	---	---	0.3	0.3	0.2	bronze	98.9	8.8	95.8	75	567
7	57	0.3	---	---	1.4	1.7	0.6	bronze	93.7	11.4	89.4	68	500
8	62	1.0	---	---	0.4	0.8	0.4	dark gold	90.3	13.9	85.7	66	520
Starting material													
9	99	---	0.2	---	11.1	16.7	21.9	silver	110.2	0.8	185.4	44	810
10	80	---	1.1	---	3.3	1.6	1.0	dark gold	91.6	14.6	86.7	40	930
11	89	---	1.0	---	2.0	8.3	6.4	nickel	113.1	2.4	107.3	40	1320
Starting material													
12	96	0.5	---	---	2.3	1.0	2.2	silver	105.9	1.7	232.4	89	175
13	27	0.5	---	---	0.1	0.1	0	nickel	106.1	4.9	104.0	66	100
Starting material													
14	96	---	---	12	15.2	9.0	15.8	silver	107.7	1.1	211.5	40	350
15	70	---	---	12	1.6	2.7	3.2	bronze	98.9	8.8	95.8	40	557

Table 4:                      Oxidation of aluminium alloy pigments

Example	Alloy	Colour after oxidation
11	Al/5Y	gold
12	Al/20Ni/12.5 Si/9.5 Cu/ 0.6 Fe/0.75 Mn	black
13	Al/2Si/2.2 Fe/0.6 Cu/ 1.2 Mn/3 Mg/0.5 Cr/Zn/0.3 Ti	brown-gold with pink gleam

## CLAIMS

1. Oxidised aluminium or aluminium alloy pigments having a content of metallic aluminium of not more than 90% by weight with respect to the total weight, characterised in that the pigments are coloured, flake-like, shiny and non-agglomerated.
2. Pigments according to claim 1 characterised in that the shine, expressed as the ME-value of a coveringly sprayed metallic two-layer lacquering, in accordance with test method 1, measured with a goniospectralphotometer in accordance with test method 4, is at least 100, preferably at least 300.
3. Pigments according to claim 1 or claim 2 characterised in that the pigments are of a colour in the range of nickel, light-gold, gold, dark-gold to bronze.
4. Pigments according to one or more of the preceding claims characterised in that they are produced from starting pigments of aluminium of a minimum unit of 99.5% by weight.
5. Pigments according to one or more of the preceding claims characterised in that they comprise an aluminium alloy which contains more than 5% by weight - with respect to the metal content of the pigments - of one or more metals which are different from aluminium, preferably iron, manganese, copper, vanadium, chromium, nickel, cobalt, silicon, magnesium, zinc or titanium.
6. Pigments according to one or more of the preceding claims characterised in that they are additionally chemically stabilised in the usual way, preferably by encapsulation with protective layers or by inhibition with corrosion inhibitors.
7. A process for the production of oxidised metal pigments according to one of the preceding claims by oxidation of flake-like aluminium or aluminium alloy pigments at a pH of from 7 to 12 in a mixture of water and one or more water-miscible solvents, wherein the proportion of water in the mixture is from 3 to 60 % by weight with respect to the mixture, characterised in that the amount of water in the mixture relative to the metal is from 10 to 120 % by weight, preferably from 15 to 55 % by weight.
8. A process according to claim 7 characterised in that the water-miscible solvent is selected from the group comprising alcohols, glycols

and ketones which are liquid at ambient temperature, preferably from the group comprising ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, methoxypropanol, acetone or butylglycol .

9. A process according to claim 7 or claim 8 characterised in that the reaction temperature is between ambient temperature and the boiling point of the mixture of water and solvent.

10. A process according to one or more of claims 7 to 9 characterised in that the pH is adjusted with a base, preferably selected from the group comprising triethylamine, n-butylamine, dimethylethanolamine, diethylamine, pyridine and sodium acetate.

11. Use of the pigments according to one or more of claims 1 to 6 as special-effect pigments.

12. Use of the pigments according to one or more of claims 1 to 6 as base pigments for coating with colour pigment-bearing metal oxide layers.

Abstract

The invention concerns oxidised aluminium or aluminium alloy pigments having a content of metallic aluminium of not more than 90 % by weight with respect to the total weight, wherein the pigments are coloured, flake-like, shiny and non-agglomerated, a process for the production thereof and use thereof as special-effect pigments and as base pigments for further colouring with organic or inorganic colour pigments.

Classification in the colour space ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$ )  
 Measurement angle:  $25^\circ$  relative to the shine  
**Einordnung in den Farbraum ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$ )**  
 Messwinkel:  $25^\circ$  zum Glanz

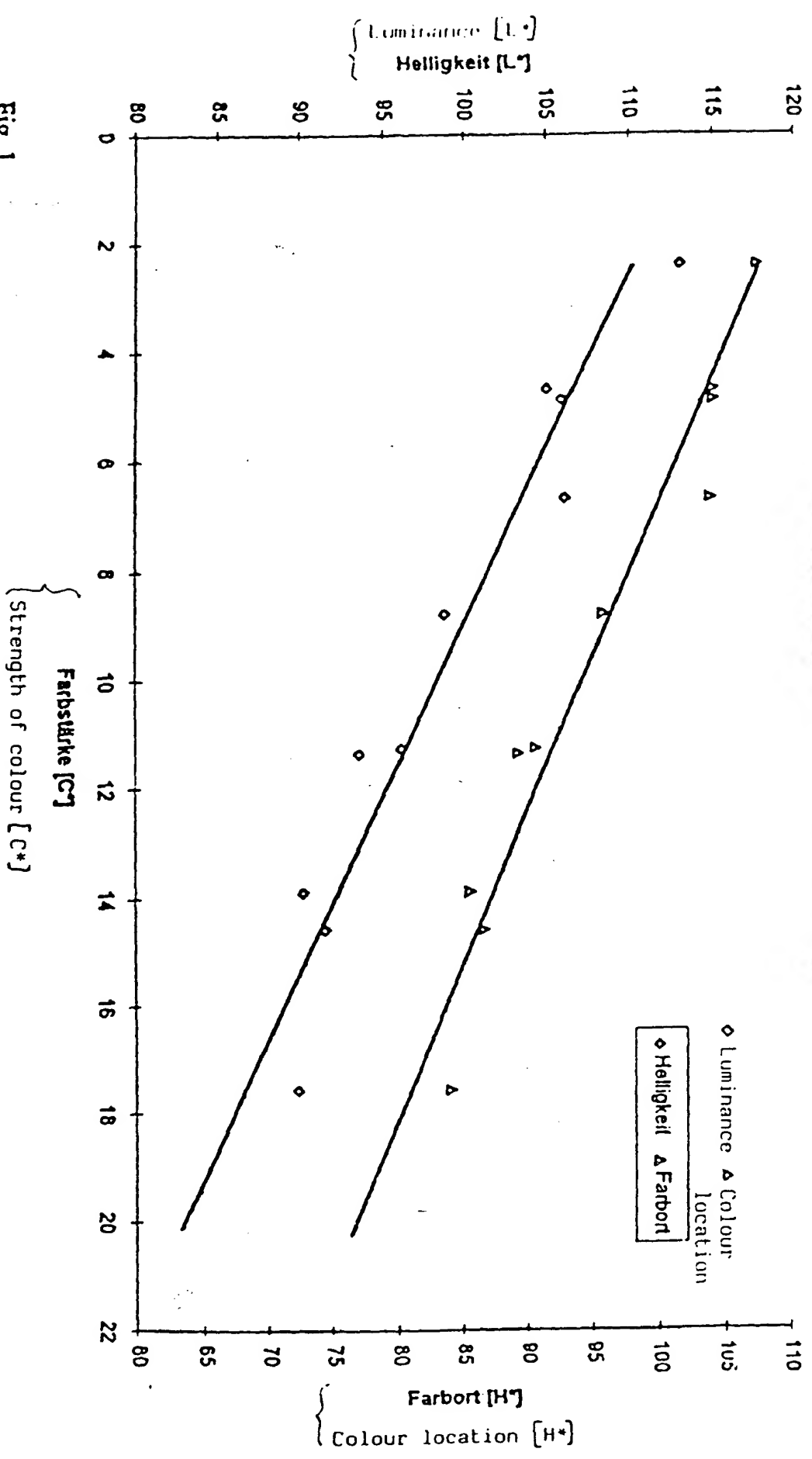


Fig. 1